



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08B 37/14, C08L 97/02, 1/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/31713 (43) Date de publication internationale: 23 juillet 1998 (23.07.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00083 (22) Date de dépôt international: 16 janvier 1998 (16.01.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/00372 16 janvier 1997 (16.01.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ARDEVAL CHAMPAGNE ARDENNE [FR/FR]; Parc Technologique Henri Farman, 2, rue Léon Patoux, F-51000 Reims (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): RIGAL, Luc [FR/FR]; 24, chemin de Bellevue, F-31240 Saint Jean (FR). IOUALALEN, Rosanne [FR/FR]; 47, rue du Chant du Merle, F-31400 Toulouse (FR). GASET, Antoine [FR/FR]; 75, allée de Brienne, F-31000 Toulouse (FR). (74) Mandataire: HAMMOND, William; Cabinet Hammond, 33, rue Vaneau, F-75007 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR OBTAINING A STARCH-FREE BRAN EXTRACT, A REFINED PRODUCT AND MATERIAL RESULT- ING FROM THIS METHOD		
(54) Titre: PROCEDE POUR OBTENIR UN EXTRAIT DE SON DESAMYLACE, UN RAFFINAT ET UN MATERIAU OBTENU A PARTIR DE CE PROCEDE		
(57) Abstract <p>The invention concerns a method for obtaining a starch-free bran extract and a cellulosed refined product, consisting in the following steps: a) mixing the bran with ten times its water volume at a temperature less than 50 °C and filtering it so as to recuperate starch milk and starch-free bran, the starch milk being then decanted, filtered or centrifuged, then dried; this step is repeated twice to obtain a starch-free bran with a starch content less than 1 % of dry matter by weight; b) contacting the starch-free bran with an aqueous sodium solution with a concentration ranging between 2 and 12 % by volume, in a liquid/solid ratio ranging between 5 and 100, at a temperature ranging between 20 and 100 °C, for a duration ranging between 5 and 120 minutes; then in diluting the mixture with water, if required, until a liquid/solid ratio higher than 25 is obtained and the solid residue is separated by filtering and by drying; in concentrating the filtrate, acidifying it to a pH ranging between 4.5 and 7, and precipitating with ethanol in a ratio of 2 to 4 volumes of alcohol for one volume of solution to obtain a coagulum, which is dried for obtaining an extract rich in hemicellulose. The invention is applicable to wheat bran.</p> (57) Abrégé <p>Procédé pour obtenir un extrait de son désamylacé et un raffinat cellulosique, comprenant les étapes suivantes: a) on mélange le son à dix fois son volume d'eau à une température inférieure à 50 °C et on filtre de façon à récupérer un lait d'amidon et un son désamylacé, le lait d'amidon étant ensuite décanté, filtré ou centrifugé puis séché; cette étape est répétée une à deux fois pour obtenir un son désamylacé présentant une teneur en amidon inférieure à 1 % de la matière sèche en poids; b) on met en contact le son désamylacé avec une solution aqueuse de soude dont la concentration est comprise entre 2 et 12 %, massique, dans un rapport liquide/solide compris entre 5 et 100, à une température comprise entre 20 et 100 °C, pendant une durée comprise entre 5 et 120 minutes; puis on dilue le mélange par de l'eau, si nécessaire, jusqu'à obtenir un rapport liquide/solide supérieur à 25 et le résidu solide est séparé par filtration ou par essorage; on concentre le filtrat, on l'acidifie à un pH compris entre 4,5 et 7, et on précipite par de l'éthanol dans un rapport de 2 à 4 volumes d'alcool pour un volume de solution, pour obtenir un coagulat, que l'on sèche pour obtenir une extrait riche en hémicellulose. Application à la valorisation du son de blé.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Titre : Procédé pour obtenir un extrait de son désamylacé, un raffinat et un matériau obtenu à partir de ce procédé.

La présente concerne un procédé pour obtenir un extrait de son de blé désamylacé, un raffinat et un matériau obtenu à partir de ce procédé.

Le son de blé est particulièrement riche en fibres insolubles, notamment de type hémicellulosique et est notamment connu pour ses actions sur la digestibilité, le transit intestinal, l'inhibition des tumeurs du colon.

Les hémicelluloses constituent une vaste famille de polysaccharides de paroi cellulaire, associés à la cellulose, de structure très variable, dépendante de la nature de la plante et de l'organe dont elles sont extraites. Elles sont utilisées dans des domaines aussi variés que la pharmacie, les cosmétiques ou l'agro-alimentaire, comme excipient, agent de saveur et émulsifiant comme décrit par exemple dans les documents JP-A-07101881, JP-A-07079712, JP-A-07101882, JP-A-07099930, JP-A-07102284, JP-A-060571176 et EP-A-301440. Elles présentent aussi des effets intéressants notamment pour la régulation du cholestérol et de la tension artérielle.

On connaît déjà des procédés pour fractionner le son de blé comme celui décrit dans le brevet US n° 3879373 ou dans la publication « Preparation and characterisation of water soluble hemicellulose (arabinoxylan) from wheat bran » dans Nippon Shokukin Kogyo Gakkaish, 39, n° 12, p. 1147-1155 de 1992. Ceux-ci comprennent en général une étape d'extraction aqueuse pour éliminer l'amidon résiduel, suivi d'une étape de solubilisation des hémicelluloses en milieu alcalin. Bien souvent, le son de blé aura auparavant subi un ou plusieurs prétraitements tels que délipidation, déprotéination, délignification, mettant en oeuvre différents solvants tels que décrits dans les publications « Constitution of a hemicellulose from wheat bran » dans Canadian Journal of Chemistry, 33, p. 56-67 de 1955 et « Fractionation of wheat bran carbohydrates » dans J. Sci. Food. Agric. 32, p. 243-251 de 1981. Ces prétraitements associés aux multiples opérations de purification ayant pour objet d'isoler une fraction hémicellulosique la plus pure possible, se traduisent par des rendements en extraits hémicellulosiques limités et faiblement actifs sur le plan rhéologique. Par ailleurs, aucun de ces extraits purifiés ne présentent de propriétés filmogènes, ni d'agent d'enduction.

2

Aussi un des buts de la présente invention est-il de fournir un procédé pour obtenir un extrait de son de blé désamylacé qui permet de limiter le nombre d'étapes et de réduire l'utilisation de solvants.

Un autre but de la présente invention est de fournir un tel procédé qui permet d'obtenir un extrait de son de blé riche en hémicellulose avec un rendement supérieur à ceux des procédés connus.

Un but supplémentaire de l'invention est de fournir un procédé de ce type qui permet d'obtenir un tel extrait présentant un intérêt rhéologique et filmogène, avec un coût de production acceptable.

Un autre but supplémentaire de l'invention est de fournir un procédé de ce type qui permet, après récupération de l'extrait, de valoriser le résidu cellulosique dans le domaine des matériaux thermopressés, pour l'obtention de pièces moulées, recyclables et compostables, en substitution à des pièces plastiques de conditionnement et d'emballage.

Ces buts ainsi que d'autre qui apparaîtront par la suite sont atteints par un procédé pour obtenir un extrait de son de blé désamylacé, et un raffinat cellulosique qui est caractérisé, selon la présente invention, par le fait qu'il comprend les étapes suivantes

a) on mélange le son de blé à dix fois son volume d'eau à une température inférieure à 50° C et on filtre de façon à récupérer un lait d'amidon et un son désamylacé, le lait d'amidon étant ensuite décanté, filtré ou centrifugé puis séché ; cette étape est répétée une à deux fois pour obtenir un son désamylacé présentant une teneur en amidon inférieure à 1 % de la matière sèche, en poids ;

b) on met en contact le son désamylacé avec une solution aqueuse de soude dont la concentration est comprise entre 2 et 12 %, massique, dans un rapport liquide/solide compris entre 5 et 100, à une température comprise entre 20 et 100° C, pendant une durée comprise entre 5 et 120 minutes ; puis on dilue le mélange par de l'eau, si nécessaire, jusqu'à obtenir un rapport liquide/solide supérieur à 25 et le résidu solide est séparé par filtration ou par essorage ; on concentre le filtrat, on l'acidifie à un pH compris entre 4,5 et 7, et on précipite par de l'éthanol dans un rapport de 2 à 4 volumes d'alcool pour un volume de solution, pour obtenir un coagulat, que l'on sèche pour obtenir un extrait riche en hémicellulose.

Avantageusement, l'étape a) est répétée une à deux fois pour obtenir un son désamylacé présentant une teneur en amidon inférieure à 1 % de la matière sèche, en poids.

Quant au matériau selon la présente invention, il est obtenu en mélangeant l'extrait obtenu ci-dessus en proportion comprise entre 10 et 50 % massique à de la fibre cellulosique activée hautement accessible, obtenue par fractionnement de paille de blé ou d'orge, et en thermomoulant ce mélange sans
5 adjonction d'additif ou de colle.

Ainsi, selon la présente invention, on désamylace le son de blé, puis on traite la fraction désamylacée pour obtenir un extrait hémicellulosique et un raffinat cellulosique. L'invention se fonde sur la mise en évidence des propriétés remarquables et inconnues de l'extrait de son de blé désamylacé comme agent rhéologique et filmogène, utilisable en formulation comme additifs ou ingrédients épaississants et gélifiants, et comme agent d'enduction pour la finition et la protection de surfaces, atteintes grâce à la mise en oeuvre du procédé. Les fractions hémicellulosiques obtenues dans des conditions différentes de ce procédé, en particulier lorsqu'elles sont plus pures, perdent leurs propriétés. Le raffinat cellulosique issu de
10 ce procédé apporte aux pièces thermomoulées sans additif ni colle, à base de fibres de pailles fractionnées, une meilleure souplesse pour une résistance mécanique satisfaisante, et ce de façon inattendue car l'incorporation de son de blé dans les panneaux de particules ou de fibre est actuellement connue pour abaisser leurs caractéristiques mécaniques, même en présence de colle.

Selon le procédé revendiqué de la présente invention, le son de blé est mélangé à dix fois son volume d'eau, à une température inférieure à 50°C. En effet, au delà de 50°C, l'apparition de phénomènes de gélification de l'amidon pourrait venir gêner le lavage. La fraction hydrosoluble comprenant les composés hydrosolubles et les granules d'amidon en suspension est séparée du résidu son
15 par filtration. Le lait d'amidon ainsi obtenu est décanté et filtré, ou centrifugé puis séché. L'opération sera, selon la provenance du son et sa teneur initiale en amidon, répétée une ou deux fois jusqu'à obtenir un son désamylacé contenant moins de 1 % d'amidon. Dans le cas d'issue de meunerie dite « gros son », près de 40 % de la matière sèche initiale est ainsi extraite.

Le son de blé, ainsi désamylacé, mais non séché, est mis en contact avec une solution aqueuse de soude dont la concentration est comprise entre 2 et 12 % massique, un rapport liquide/solide compris entre 5 et 100, à une température comprise entre 20 et 100°C, pendant une durée comprise entre 5 et 120 minutes. De façon avantageuse, on procédera de la façon suivante : le son désamylacé est
20 mis en contact intime avec la solution de soude à une concentration en poids com-

d₂

prise entre 5 et 10 %, dans un rapport liquide/solide compris entre 6 et 10, et à une température comprise entre 20 et 50°C, pendant une durée inférieure à 15 minutes, grâce à un mélangeur malaxeur approprié comme un pulpeur ou un mélangeur bi-vis, de façon à obtenir une pâte bien homogène. La pâte est ensuite stockée dans un bac de maturation pendant une durée comprise entre 5 et 60 minutes, sans agitation, de façon à permettre la poursuite de la réaction de solubilisation des hémicelluloses. La pâte est ensuite lavée à l'eau abondamment, dans un rapport liquide/solide compris entre 25 et 50, dans un système agité. La séparation liquide/solide après solubilisation en phase alcaline est effectuée de préférence par essorage sur support tissu, par filtration ou par centrifugation ; cette dernière solution imposant des lavages supplémentaires du fait de la formation possible d'une phase gélifiée. Le résidu obtenu est isolé, puis lavé ou non selon l'axe de valorisation choisi. Celui-ci, largement enrichi en fibres, trouve en effet divers axes de valorisation tels que les domaines alimentaires, animal ou diététique ou encore les matériaux.

Le lavage pourra être avantageusement réalisé à une température inférieure à 50°C dans un appareil de parois cylindriques, et d'axe allongé, comprenant deux vis corotatives et d'axes parallèles entre elles et à l'axe de l'appareil, divisé en trois zones d'amont en aval selon le sens d'avancement du mélange. Dans la première zone, ou zone amont, on introduit de la paille de blé et la pâte de son alcaline provenant du bac de maturation. L'ensemble de vis situé dans cette zone présente un profil adapté pour imposer au mélange les effets suivants :

- un effet de cisaillement qui réduit la taille des particules,
- un effet de malaxage qui permet de mettre intimement en contact les pailles, le son et la solution alcaline imprégnant ce dernier,
- un effet de compression qui favorise la diffusion de la phase liquide au sein des matrices lignocellulosiques,
- un effet de rétention du mélange destiné à augmenter le temps de séjour dans l'appareil, et
- un effet de convoyage du mélange vers la seconde zone.

Un profil de vis pour obtenir une telle combinaison d'effets est par exemple un enchaînement :

- d'éléments de vis à pas direct pour convoier le mélange,
- d'éléments malaxeurs de formes adaptées pour le cisaillement et le mélange : bilobés, trilobés ou roues crantées,

- d'éléments de vis, à simple ou double-filets à pas direct décroissant pour permettre le transport de la matière, avec contrainte de cisaillement (vis copénétrantes) et de compression axiale (diminution du pas de vis),

- d'éléments de vis, à simple ou double-filets, à pas inverse, dont le rôle est de former un bouchon de matière qui assure la mise en compression du mélange ; dans cet élément de vis l'action de cisaillement et de mélange est aussi très intense. Le mélange franchit le contre-filet grâce à l'espace entre les vis et la paroi et/ou à des fentes pratiquées dans la vis.

Dans la deuxième zone, ou zone intermédiaire, le mélange intime paille-son-solution de soude qui a franchi le contre-filet, est repris par des vis à pas direct pour être convoyé vers un point d'injection d'eau. Le mélange est ainsi détendu pour favoriser les échanges avec l'eau en vue d'assurer l'extraction des hémicelluloses solubilisées par l'action de la soude, par effet de dilution ou de lavage. Le mélange liquide/solide est ensuite soumis à un effet mécanique de mélange et de compression grâce à la combinaison d'un enchaînement de vis à pas direct décroissant et à pas inverse. L'effet du mélange favorise la mise en contact des phases, et la dilution des hémicelluloses solubilisées ; la présence de fibres de paille favorise la formation d'un bouchon dans l'élément de vis à pas inverse permettant la mise en pression de la matière en amont. L'effet de compression assure le pressage et l'essorage du mélange afin d'évacuer le liquide à travers des grilles de filtre disposées dans la paroi cylindrique de l'appareil. Le filtrat recueilli contient les hémicelluloses solubilisées.

Dans la zone aval, ou troisième zone, le produit essoré qui a franchi le contre-filet, est repris par des vis à pas direct pour être envoyé vers la sortie de l'appareil. Le mélange de fibre de son et de paille pourra dans cette zone aval, subir un traitement de séchage et de mise en forme, par exemple par extrusion au travers d'une filière. Pour le séchage, la paroi cylindrique comportera des moyens de chauffage et des moyens pour évacuer la vapeur d'eau formée.

La matrice de fibres cellulosiques, recueillie à la sortie de l'appareil comme décrit ci-dessus, peut être moulée par thermoformage pour obtenir des formes moulées suffisamment résistantes pour être substituées à des pièces obtenues à partir de matières plastiques ou de composites dans leurs applications. La présence de fibre de son incorporée dans un rapport en poids son désamylacé/paille compris entre 0,1 et 0,5 apporte une meilleure souplesse aux matériaux, nécessaire pour certaines applications. De telles formes ne sauraient

être obtenues par thermoformage direct des mélanges paille-son, même après broyage.

La solution alcaline visqueuse obtenue par séparation du liquide et du solide est directement concentrée, par exemple, par ultrafiltration sur une
5 membrane polysulfone compatible avec le pH de la solution, présentant un seuil de coupure de 10 000 Da, une lumière interne supérieure ou égale à 1,1 mm, du fait de l'importante viscosité de la solution. L'augmentation de ce diamètre interne permet de réduire la durée de l'étape et d'augmenter le taux de concentration de la solution. La température ne doit pas dépasser 50°C afin de ne pas altérer les
10 structures polysaccharidiques libres dans le milieu.

Cette étape peut également être réalisée par évaporation sur un évaporateur à film mince, à des températures comprises entre 35 et 50°C. Au delà de 50°C, la solution peut être altérée ; de plus, il peut se former un film solide sur les parois de l'appareil.

15 Cette étape de concentration par ultrafiltration directement effectuée sur la solution basique, présente plusieurs avantages : elle diminue la quantité d'acide nécessaire à l'acidification ultérieure, réduisant donc, d'une part, la teneur en sels dans la solution, et, d'autre part, les coûts de production, et permet un recyclage du perméat basique ainsi obtenu. Cette étape de concentration permet également de
20 réduire considérablement les volumes d'alcool mis en jeu ultérieurement lors de la purification par précipitation de l'extrait hémicellulosique.

Après concentration, la solution est acidifiée à un pH compris entre 4,5 et 7, avec un pH préférentiel de 5,5. En effet, un pH légèrement acide favorise la précipitation des protéines et des hémicelluloses A dans le milieu, et favorise égale-
25 ment la précipitation de l'extrait dans l'alcool en formant un précipité plus ferme. Au dessous de 5,5 une importante quantité d'acide est nécessaire pour atteindre des valeurs de pH plus basses, ce qui augmente les coûts et la teneur en sels.

La solution ainsi acidifiée, caractéristique par son aspect de flan, est précipitée dans de l'éthanol dans un ratio de un volume de solution pour 2 à 4
30 volumes d'éthanol, 2,5 volumes d'éthanol étant le volume de préférence retenu. Elle est laissée le temps nécessaire à la précipitation à température ambiante, ou placé à 4°C afin de favoriser la formation du coagulat.

Pour sécher la fraction hémicellulosique ainsi obtenue, on utilise un filtre-presse afin de transformer le coagulat formé en une poudre présentant, outre
35 une couleur très claire, un fort pouvoir épaississant et filmogène et une excellente

capacité d'enduction de surface. Cette étape est, de plus, totalement extrapolable à grande échelle à des coûts très compétitifs. La poudre obtenue après broyage, présente une matière sèche comprise entre 25 et 30 % en sortie ; elle peut ainsi être laissée à l'air pour un séchage ultérieur ou être séchée dans une colonne sous air ou autre gaz afin d'éviter la formation de micro-aggrégats. La phase éthanolique résiduelle est quant à elle distillée puis réutilisée.

Selon le procédé de la présente invention, on obtient des rendements en extrait hémicellulosique isolé compris entre 21 et 30 % de la matière sèche de son, et entre 35 et 50 % de la matière sèche de son désamylacé, caractérisé par :

- une composition majoritaire en polysaccharides pariétaux non cellulosiques, supérieure à 75 % de la matière sèche en poids de type arabinoxylane et glucane avec des rapports en poids arabinose/xylose compris entre 0,3 et 0,7, une teneur en glucose comprise entre 8 et 25 % de la matière sèche en poids,
- une composition minoritaire en matières protéiques comprise entre 1 et 25 % de la matière sèche en poids,
- une teneur en cendre minérale inférieure à 15 % de la matière sèche en poids.

Par conséquence de ces caractéristiques, modulées en fonction des conditions opératoires de leur obtention, les extraits hémicellulosiques présentent les propriétés suivantes :

- un comportement rhéologique de type newtonien et thixotrope en solution aqueuse diluée inférieur à 1 %, et rhéofluidifiant au-delà. A partir de concentration de 2 % dans l'eau, l'extrait hémicellulosique développe une forte augmentation de la viscosité du milieu qui peut atteindre des valeurs supérieures à 1 500 centipoises à 3 % dans l'eau, aux faibles gradients de vitesse, ce qui le rend comparable à des épaississants synthétiques commerciaux comme les dérivés cellulosiques. Cette viscosité est, de façon remarquable, stable dans une large gamme de pH (4 à 10) et peu sensible à la teneur en sel. Une très forte synergie se développe avec les extraits de caroube conduisant à des viscosités supérieures à 4 000 centipoises à faible gradient de vitesse et 300 centipoises à fort gradient de vitesse pour des concentrations de 1 % de chacun des polysaccharides dans l'eau. A des concentrations plus élevées (4 à 6 %), l'extrait hémicellulosique conduit à l'obtention de gels comparables à ceux obtenus à partir de carraghénanes.
- un pouvoir filmogène permettant une enduction de surface de bonne qualité, avec des résistances à la rupture des films obtenus sans ajout de plastifiants supérieures

à 40 M Pa, ce qui les situe dans la gamme des films obtenus à base de dérivés cellulosiques, d'amidon ou de polyéthylènes.

Des exemples de réalisation du procédé selon la présente invention sont donnés ci-après afin de mieux permettre à l'homme du métier sa mise en oeuvre et d'illustrer ses avantages.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer la souplesse du procédé qui permet d'obtenir des extraits de son désamylacé avec des rendements et une qualité rhéologique modulable en fonction des conditions opératoires. Tous les pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire.

Exemple 1

Dans cet exemple, on utilise un gros son de blé sans broyage préalable qui contient environ 90% de matière sèche. Sa composition est la suivante en % de la matière sèche :

15	Hémicelluloses	:	38 %
	Lignines	:	7 %
	Celluloses	:	9 %
	Amidon	:	13 %
	Protéines	:	15 %
20	Cendres minérales	:	5 %

1° Désamylation

Le dispositif utilisé est un réacteur agité muni d'un filtre intégré. Les conditions opératoires dans cet exemple, sont les suivantes :

Le son de blé est mélangé à dix fois son volume d'eau à une température de 40°C pendant 15 minutes, puis la phase liquide, contenant la matière en suspension, est vidangée par l'intermédiaire du filtre. Le lait d'amidon obtenu contient 4,3 % de matière sèche. On laisse la suspension décanter. Le son résiduel est à nouveau mélangé à dix fois son volume à 40°C pendant 15 minutes ; le lait d'amidon obtenu dans cette deuxième phase contient 1,3% de matière sèche. On laisse cette deuxième suspension décanter. Enfin, le son résiduel est une nouvelle fois mélangé à dix fois son volume d'eau à 40°C pendant 15 minutes (la durée des dernières étapes pouvant être réduites à 5 minutes). Le lait d'amidon obtenu contient 0,6 % de matière sèche. On laisse décanter cette troisième suspension. Après décantation complète, les trois phases surnageantes sont rassemblées et

peuvent être réutilisées en tant que phase de lavage sur un nouveau son. Les trois fractions d'empois d'amidon sont elles aussi rassemblées, concentrées puis séchées : elles trouveront différents axes de valorisation (textile, papier, colle...).

Au total 40,6 % de la matière sèche initiale ont ainsi été extraits et la composition du son de blé désamylacé est la suivante, en pourcentage de la matière sèche :

	Hémicelluloses	:	60 %
	Lignines	:	8 %
10	Celluloses	:	15,5 %
	Amidon	:	0,5 %
	Protéines	:	15 %
	Cendres minérales	:	1 %

15 2° Obtention de l'extrait hémicellulosique

Le traitement alcalin du son de blé ainsi désamylacé est réalisé dans un réacteur agité dans les conditions suivantes :

	Concentration en soude	:	4 %
	Température de réaction	:	50°C
20	Ratio liquide/solide	:	50
	Durée de réaction	:	1 heure
	Son désamylacé	:	20 g sec

Le mélange est ensuite filtré sur un tissu propylène de porosité comprise entre 1 et 5 μm . Le filtrat est concentré 2 fois sous pression réduite, ajusté à un pH = 5,5 par addition d'acide acétique, puis mélangé à 3 volumes d'éthanol et placé 12 heures à 4°C afin de favoriser la formation d'un coagulat. Celui-ci est alors repris dans de l'éthanol puis filtré sur support papier et séché à température ambiante.

Le rendement en extrait hémicellulosique est de 35,5% par rapport au son sec désamylacé, soit 21,3 % par rapport au son sec initial.

La poudre hémicellulosique ainsi isolée présente les caractéristiques suivantes :

	Rapport arabinose/xylose	:	0,41
35	Teneur en glucose	:	12,1 % de la matière sèche

Teneur en matière protéique : 7,75 % de la matière sèche

Teneur en cendre minérale : 10,4 % de la matière sèche

5 La viscosité d'une solution à 2 % en matière organique de l'extrait hémicellulosique dans l'eau, mesurée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée Carrimed 50, à une température de 20°C et un pH de 7, est de 210 cp à 0,5 N/m² et de 158 cp à 2 N/m².

Exemple 2

10 Le son de blé utilisé dans cet exemple appartient au lot de son désamylacé obtenu à l'exemple 1, et présente donc les mêmes caractéristiques.

Les conditions de traitement alcalin sont les suivantes :

15	Concentration en soude	:	6 %
	Température de réaction	:	25°C
	Ratio liquide/solide	:	75
	Durée de réaction	:	1 heure 30
	Son désamylacé	:	20 g sec

20 Le protocole concernant les étapes suivantes est en tous points similaires à celui décrit à l'exemple 1. La poudre hémicellulosique ainsi isolée présente les caractéristiques suivantes :

25	Rapport arabinose/xylose	:	0,36
	Teneur en glucose	:	13,5 % de la matière sèche
	Teneur en matière protéique	:	9 % de la matière sèche
	Teneur en cendre minérale	:	11,5 % de la matière sèche

30 Le rendement d'extraction obtenu dans ces conditions est de 34,5 % par rapport au son désamylacé, soit de 20,7 % par rapport au son sec initial. La viscosité mesurée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 est de 411 cp à 0,5 N/m² et de 241 cp à 2 N/m².

Exemple 3

Le son de blé utilisé dans cet exemple appartient au même lot de son désamylacé obtenu à l'exemple 1, et présente donc les mêmes caractéristiques.

Les conditions de solubilisation alcaline sont les suivantes :

5	Concentration de soude	:	6 %
	Température de réaction	:	75°C
	Ratio liquide/solide	:	75
	Durée de réaction	:	1 heure 30
	Son désamylacé	:	20 g sec

10

Le protocole concernant les étapes suivantes est en tous points similaires à celui décrit à l'exemple 1. Le rendement d'extraction obtenu dans ces conditions de solubilisation est de 45,5 % par rapport au son désamylacé, soit 27 % par rapport au son sec initial. La poudre hémicellulosique ainsi isolée présente les

15

caractéristiques suivantes :

	Rapport arabinose/xylose	:	0,48
	Teneur en glucose	:	11,3 % de la matière sèche
	Teneur en matière protéique	:	3 % de la matière sèche
20	Teneur en cendre minérale	:	11,5 % de la matière sèche

La viscosité mesurée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 est de 61 cp à 0,5 N/m² et de 54 cp à 2 N/m².

Ces trois exemples illustrent que les meilleures qualités rhéologiques de l'extrait de son de blé désamylacé sont obtenues pour un rapport arabinose/xylose plutôt faible (0,36) correspondant à une fraction hémicellulosique arabinoxylane moins substituée, pour une teneur en matière protéique plutôt élevée (9 %), et une teneur en glucose plutôt élevée (13,5 %) correspondant à la présence de glucanes.

Les exemples qui suivent sont destinés à comparer différentes conditions de mises en oeuvre du procédé et leurs répercussions sur les qualités de l'extrait de son désamylacé.

30

Exemple 4

Le son de blé est désamylacé dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1. Le mélange liquide/solide est séparé dans une esso-

35

reuse à bol de capacité 50 litres sur tissu propylène de porosité comprise entre 1 et 5 μm . Le résidu cellulosique obtenu est lavé jusqu'à pH 7.

Le filtrat basique obtenu est concentré 1,7 fois et partiellement déminéralisé par ultrafiltration, à une température inférieure à 40°C, sur une membrane en fibre creuse de polysulfone présentant un seuil de coupure de 10 000 Daltons, une lumière de 1,1mm et une surface de filtration de 0,45 m². Le perméat qui contient une partie de la soude est stocké pour un recyclage ultérieur. Le pH du rétentat est ajusté à 5,5 par ajout d'acide acétique, mélangé à 2,5 volumes d'éthanol et stocké à 4°C pendant 12 heures. Le coagulat formé est prélevé et introduit dans une cuve de filtre-pressé, par exemple du type LAROX PF 0,1 H2 équipé d'une toile filtrante polyester multifilaments calandree, avec une quantité d'éthanol telle que la suspension a une teneur de 3 % de la matière sèche. La capacité est de 1,22 kg/m² et une siccité du gâteau de poudre hémicellulosique de 25 à 30 % permet un débatissage automatique. La poudre ainsi obtenue est séchée sous courant d'air. Le rendement en extrait hémicellulosique est de 27 % par rapport au son sec désamylacé, soit 16 % par rapport au son sec initial. La poudre hémicellulosique ainsi isolée présente les caractéristiques suivantes :

	Rapport arabinose/xylose	:	0,36
	Teneur en glucose	:	10 % de la matière sèche
20	Teneur en matière protéique	:	7,4 % de la matière sèche
	Teneur en cendre minérale	:	4 % de la matière sèche

La viscosité mesurée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 est de 270 cp à 0,5 N/m² et de 103 cp à 2 N/m².

L'applicabilité comme additif rhéologique est illustrée par les qualités d'une peinture émulsion acrylique blanche mate, formulée avec l'extrait hémicellulosique en substitution d'un agent rhéologique commercial du type dérivé cellulosique, toute chose étant identique par ailleurs :

Formule de peinture :

30	Gel aqueux de l'additif rhéologique	:	308 g
	Agent mouillant Coatex P 90	:	1,78 g
	Antimousse Nopco NXZ	:	1,04 g
	Pigment dioxyde de titane Titage RL 68	:	62,34 g
	Charge minérale Talc 20 MO	:	51,97 g
35	Carbonate de calcium omyacarb extra CL	:	129,56 g

Durcal 5	:	331,94 g
Emulsion styrène-acrylique Rhodopas DS 910	:	108,92 g
Agent de coalescence Texanol	:	3,12 g
Agent conservateur Parmétol K 40	:	1,4 g

5

Qualité comparée à la peinture :

- . Fabrication : pas de difficulté
- . Stabilité au stockage 30 jours à température ambiante : identique au témoin
- . Comportement rhéologique : voisin du témoin mais avec un caractère rhéofluidifiant et thixotrope plus marqué
- . Applicabilité de la peinture comparée au témoin :
 - étalement au pinceau plus facile
 - traces de brossage moins marquées
 - meilleur aspect de tendu après séchage
 - meilleure homogénéité et effet satiné
 - meilleur séchage.
- . Matité : réflexion spéculaire quasiment identique au témoin
- . Tenue à l'eau ou lessivabilité : identique au témoin.

10

15

20

Le pouvoir filmogène de l'extrait hémicellulosique est mesuré par les contraintes à la rupture par étirement des films obtenus par séchage de quantité contrôlée de solution aqueuse étalées en couche plane de faible épaisseur :

Concentration de la solution d'extrait hémicellulosique dans l'eau (%)	Epaisseur du film obtenu (mm)	Contrainte à la rupture (Mpa)	Allongement à la rupture (%)
1	0,35	8	9
3	0,5	26	14
4	0,6	45	19

25

Exemple 5

Dans cet exemple, le protocole de traitement du son est identique à celui de l'exemple 4, jusqu'à l'étape de concentration par ultrafiltration incluse. Le rétentat obtenu est alors déminéralisé par diafiltration sur la même membrane que celle d'ultrafiltration. La solution aqueuse déminéralisée obtenue est séparée en quatre fractions équivalentes qui seront séchées selon quatre modes de séchage différents : Lyophilisation, Lyophilisation avec additif, Atomisation, Atomisation avec additif.

Les mesures de viscosité des solutions aqueuses à 2 % de matière organique des poudres isolées à l'issue de ces quatre traitements de séchage sont regroupés dans le tableau suivant :

Mode de séchage	Viscosité à 0,5 N/m ²
lyophilisation	24
lyophilisation avec additif	24
atomisation	25
atomisation avec additif	10

Cet exemple illustre la sensibilité des qualités de la poudre hémicellulosique aux conditions de son isolement.

Exemple 6

3 Kg de matière sèche de son désamylacé dans les conditions décrites à l'exemple 1 sont mis en contact intime avec une solution de soude à 8 %, dans un rapport liquide/solide de 7,2 à 50°C, dans un pulpeur équipé à sa base d'une turbine d'agitation hélicoïdale permettant un brassage efficace de la pâte par un mouvement simultanément circulaire et ascendant. Après dilution par l'eau jusqu'à obtenir un rapport liquide/solide de 50, la poudre hémicellulosique extraite est isolée selon le même protocole que décrit à l'exemple 4. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Temps de contact avec le pulpeur (min) :	5	60
Rendement (% / son initial) :	14	20
(% / son désamylacé) :	23	33
Rapport arabinose/xylose :	0,4	0,46
Teneur en matière protéique (% /MS)	15	7
Teneur en cendre minérale (% / MS)	3,5	6
Viscosité d'une solution à 2 % à 0,5 N/m ² (cp) :	244	103

Exemple 7

5 Le son de blé, désamylacé dans les conditions identiques à celles citées à l'exemple 1, est mis en contact intime avec une solution de soude à 8 %, à 50°C, dans un réacteur-mélangeur bi-vis du type CLESTRAL BC 45 avec un profil de vis équipé de malaxeurs bilobés et de contre-filet pour obtenir un mélange efficace. Le débit de son désamylacé est de 5,3 kg de matière sèche par heure, pour un débit de solution de soude à 8 % de 43 kg/h, définissant un ratio liquide/solide de 8,1. Pour une vitesse de rotation des vis de 50 tours/min, le temps de séjour est de 2 minutes en moyenne. Le mélange pâteux obtenu en sortie du réacteur-mélangeur bi-vis est stocké dans un bac tampon pendant une durée variable, diluée par de l'eau jusqu'à obtenir un rapport liquide/solide de 50 avant d'être traité selon le même protocole que dans l'exemple 4.

La poudre isolée présente les caractéristiques suivantes :

Temps de contact dans le bac tampon (min) :	5	60
Rendement (% / son initial) :	12,5	17
(% / son désamylacé) :	21	28
Rapport arabinose/xylose :	0,4	0,47
Teneur en matière protéique (% /MS)	13	7
Teneur en cendre minérale (% / MS)	5	4
Viscosité d'une solution à 2 % pour une contrainte de 0,5 N/m ² (cp) :	235	137

Ces exemples illustrent les meilleures qualités rhéologiques de l'extrait hémicellulosique obtenues par une mise en contact très efficace du son et de la

solution alcaline avec des temps de contact limités et un ratio liquide/solide faible (7 à 8).

Exemple 8

5 Dans cet exemple, le son de blé désamylacé dans les conditions identiques à celles citées dans l'exemple 1, est mis en contact intime avec une solution de soude à 6,8 %, avec un rapport liquide/solide de 7, à 50°C, dans un réacteur-mélangeur identique à celui décrit dans l'exemple 7. Le mélange pâteux est stocké 15 minutes dans un bac tampon, dilué par de l'eau pour atteindre un rapport
10 liquide/solide de 12 et introduit dans la première zone de l'appareil de paroi cylindrique décrit précédemment, avec un débit de 35,9 kg/h, simultanément à de la paille de blé avec un débit de 5,47 kg de matière sèche par heure. Cet appareil ou réacteur-extracteur est par exemple du type bi-vis tel que celui commercialisé par la société CLEXTRAL. La vitesse de rotation des vis est de 170 tours/min et la
15 température du fourreau maintenue à 50°C. Dans la deuxième zone, de l'eau est injectée avec un débit de 85 kg/h, le rapport liquide/solide étant alors de 48,5 par rapport au son introduit et de 13,2 par rapport au total son + paille. Le filtrat est recueilli à travers les grilles du module d'essorage et traité selon un protocole identique à celui décrit dans l'exemple 1. Le rendement en poudre hémicellulosique
20 isolé est de 22,5 % par rapport au son désamidonné sec introduit. Le rendement de mélange de fibre de paille et de son en sortie du réacteur-extracteur est de 89 % par rapport à la matière sèche de son et de paille introduite. Les qualités de ce mélange de fibre de paille et de son sont illustrées par le fait qu'elles conduisent à des matériaux thermopressés de qualité très voisines de celles obtenues pour les
25 matériaux à base de fibre de paille traitées dans les mêmes conditions. Les qualités de la poudre hémicellulosique sont illustrées par le film de protection et de finition obtenu par enduction de la surface d'un matériau thermomoulé à base de paille et ou de son, par une solution aqueuse à 4 %. Ce film donne à la pièce un excellent aspect de fini et un bon état de surface.

REVENDICATIONS

5 1. Procédé pour obtenir un extrait de son désamylacé et un raffinat cellulosique, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

a) on mélange le son à dix fois son volume d'eau à une température inférieure à 50°C et on filtre de façon à récupérer un lait d'amidon et un son désamylacé, le lait d'amidon étant ensuite décanté, filtré ou centrifugé puis séché ; cette étape est
10 répétée une à deux fois pour obtenir un son désamylacé présentant une teneur en amidon inférieure à 1 % de la matière sèche en poids ;

b) on met en contact le son désamylacé avec une solution aqueuse de soude dont la concentration est comprise entre 2 et 12 %, massique, dans un rapport liquide/solide compris entre 5 et 100, à une température comprise entre 20 et
15 100°C, pendant une durée comprise entre 5 et 120 minutes ; puis on dilue le mélange par de l'eau, si nécessaire, jusqu'à obtenir un rapport liquide/solide supérieur à 25 et le résidu solide est séparé par filtration ou par essorage ; on concentre le filtrat, on l'acidifie à un pH compris entre 4,5 et 7, et on précipite par de l'éthanol dans un rapport de 2 à 4 volumes d'alcool pour un volume de solution,
20 pour obtenir un coagulat, que l'on sèche pour obtenir un extrait riche en hémicellulose.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on répète l'étape a) une ou deux fois pour obtenir un son désamylacé présentant une
25 teneur en amidon inférieure à 1 % de la matière sèche en poids.

3. Matériau caractérisé par le fait qu'il est obtenu en mélangeant le résidu solide obtenu selon les revendications 1 ou 2, ou en proportion comprise entre 10 et 50 % massique à de la fibre cellulosique activée hautement accessible,
30 obtenue par fractionnement de paille de blé ou d'orge, et ledit mélange en thermomoulant sans adjonction d'additif ou de colle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08B37/14 C08L97/02 C08L1/02

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 879 373 A (GERRISH SR ET AL.) 22 April 1975 cited in the application ---	
A	DATABASE WPI Week 9007 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-048354 XP002041877 & JP 02 001 701 A (NISSHIN FLOUR MILLING CO) , 8 January 1990 see abstract --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 1998

Date of mailing of the international search report

19/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/FR 98/00083

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 2, 11 January 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 8536, XP002041876 see abstract & JP 04 219 203 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) 10 August 1992 -----</p>	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. nal Application No

PCT/FR 98/00083

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3879373 A	22-04-75	AU 474669 B	29-07-76
		AU 5814673 A	16-01-75
		CA 976545 A	21-10-75
<hr/>			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. a Internationale No

PCT/FR 98/00083

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08B37/14 C08L97/02 C08L1/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08B C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 879 373 A (GERRISH SR ET AL.) 22 avril 1975 cité dans la demande ---	1
A	DATABASE WPI Week 9007 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-048354 XP002041877 & JP 02 001 701 A (NISSHIN FLOUR MILLING CO), 8 janvier 1990 voir abrégé --- -/---	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
° Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 12 mai 1998		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/05/1998
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Mazet, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den .e Internationale No

PCT/FR 98/00083

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 2, 11 janvier 1993 Columbus, Ohio, US; abrégé no. 8536, XP002041876 voir abrégé & JP 04 219 203 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) 10 août 1992</p> <p>-----</p>	3

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/00083

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3879373 A	22-04-75	AU 474669 B	29-07-76
		AU 5814673 A	16-01-75
		CA 976545 A	21-10-75
<hr/>			

